

PCT/JP2004/011549

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

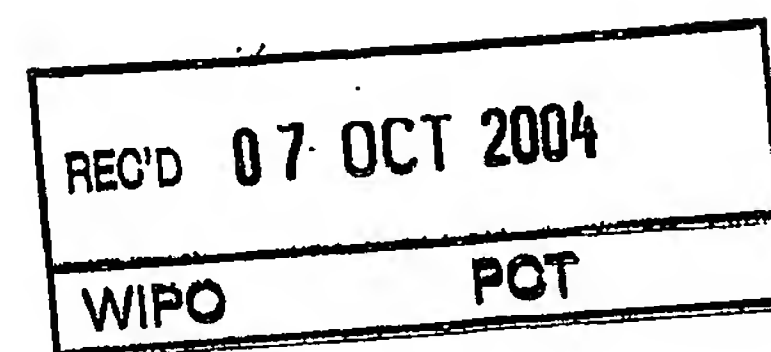
20.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月14日

出願番号
Application Number: 特願2003-293438 -
[ST. 10/C]: [JP2003-293438]



出願人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

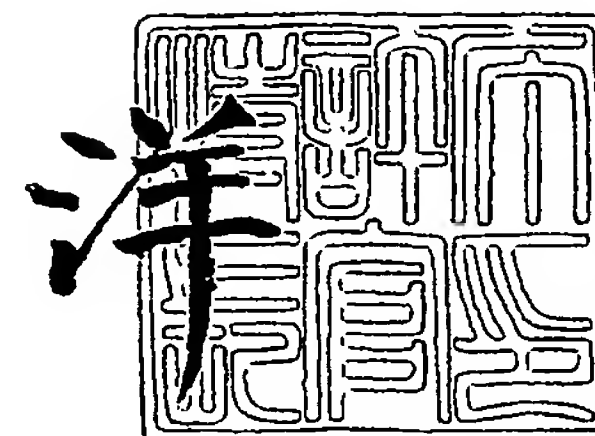
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2004年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3085748

【書類名】 特許願
【整理番号】 HTK-753
【提出日】 平成15年 8月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/304
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山
 崎事業所内
 【氏名】 茅根 環司
【特許出願人】
 【識別番号】 000004455
 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100083806
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 秀和
 【電話番号】 03-3504-3075
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068342
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 保男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100712
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087365
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗原 彰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100929
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川又 澄雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095500
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101247
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098327
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 俊雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001982
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0302311

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

酸化セリウム粒子及び水を含み、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以上の酸化セリウム粒子含有量が固体中の 500 ppm 以下である半導体平坦化用研磨剤。

【請求項 2】

さらに分散剤を含む請求項 1 記載の半導体平坦化用研磨剤。

【請求項 3】

酸化セリウム粒子全体の 99 体積%が粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 または 2 記載の半導体平坦化用研磨剤。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体平坦化用研磨剤

【技術分野】

【0001】

本発明は研磨剤に係るものであり、特に半導体平坦化用研磨剤に関する。

【背景技術】

【0002】

素材表面を精密に研磨加工することが必要な用例として光ディスク基板、磁気ディスク、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板、時計板、カメラレンズ、光学部品用の各種レンズに用いられるガラス素材やフィルタ類などの結晶素材、半導体用のシリコンウエハ等の基板、半導体デバイス製造の各工程において形成された絶縁膜、金属層、バリア層等がある。これらの素材表面は高精度に研磨することが要求される。このために例えばシリカ、酸化ジルコニウム、アルミナ等を単独で又は二種類以上を組み合わせる研磨粒子として用いる研磨剤が一般的に用いられている。研磨剤の形態としては、例えば研磨粒子を液体中に分散させてスラリー状にしたものや、研磨粒子を樹脂その他の結着剤とともに固めたもの、研磨粒子を繊維、樹脂、金属等の基材表面に微粒子のみで結着剤と共に、付着及び／又は固定したものを研磨剤として用いるのが一般的である。

【0003】

特にシリカ微粒子を研磨粒子として用いたシリカ研磨剤は被研磨面のスクラッチ発生などが少ないことから広く半導体集積回路（以下、半導体という。）の製造における配線形成等の精密研磨用研磨剤として普及しているが、研磨速度が遅いことから、近年、研磨速度が早い酸化セリウムを含む酸化セリウム研磨剤が注目されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。しかし、酸化セリウム研磨剤はシリカ研磨剤と比較してスクラッチが多いという課題がある。

【0004】

酸化セリウム研磨剤は、古くからガラス研磨用に用いられてきたが、半導体平坦化に適用するためには不純物混入を極力避ける必要があった。そこで、希土類原料を一旦精製し、セリウム塩を経由して、高純度の酸化セリウムを得ている。セリウム塩としては炭酸セリウム、蔞酸セリウム、硝酸セリウム等が用いられる。これらのセリウム塩を仮焼、粉碎した酸化セリウムを分散して、半導体平坦化用研磨剤が製造されていた。

【0005】

研磨の過程で生ずるスクラッチは研磨剤粒子径との関連があると推定されていたが、定量的な評価結果はあまり得られていない。シリカ研磨剤の場合、製造工程中フィルタを使用し、粗大粒子を除去するとスクラッチが低減すると言われている。この場合、ろ過後の研磨剤物性とスクラッチとの関係は明らかでない。

酸化セリウム研磨剤はシリカ研磨剤よりも平均粒子径が大きく、粗大粒子の含有量も多いと考えられるが、高感度の測定技術が確立されていないため、測定結果の信頼性が不十分であった。そのため、粗大粒子とスクラッチとの関係は概念的に理解されていたにとどまり、有効な具体策に乏しい状況であった。

【特許文献1】 特開 2000-26840 号公報

【特許文献2】 特開平 2-371267 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一方で半導体の高集積化が進行し、配線等の加工寸法は 100 nm まで微細化している。加工が微細化するにつれてスクラッチ等の欠陥低減要求はますます強く、研磨速度、平坦化、スクラッチ低減のすべてを満たす研磨剤が要求されている。

【0007】

本発明の目的は適切な研磨速度を維持しつつ、スクラッチの発生を低減し、半導体表面を精密に研磨可能な半導体平坦化用研磨剤を提供することにある。

本発明者は半導体平坦化用研磨剤によるスクラッチの低減を鋭意検討した結果、研磨剤に微量含まれる粗大粒子を除去することでスクラッチを減少させることができることを見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の半導体平坦化用研磨剤は、酸化セリウム粒子及び水を含み、粒径 $3\mu\text{m}$ 以上の酸化セリウム粒子含有量が固体中の 500ppm 以下であることを特徴とする。

さらに、分散剤を含むことが好ましい。

さらにまた、酸化セリウム粒子全体の 99 体積%が粒径 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、配線形成工程における半導体表面を高速で研磨でき、かつ、平坦性良好でスクラッチを低減することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明の半導体平坦化用研磨剤（以下、研磨剤ともいう。）は、酸化セリウム粒子及び水を含むことを特徴とする。

【0011】

TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム研磨剤は、一次粒子径が大きく、かつ結晶ひずみが少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム一次粒子径の平均値は 5nm 以上 300nm 以下であることが好ましい。ここで一次粒子とは、SEM（走査型電子顕微鏡）で測定して観察される、粒界に囲まれた結晶子に相当する粒子のことをいう。

上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しやすいため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミルは例えば化学工業論文集第6巻第5号（1980）527～532頁に説明されている。

【0012】

本発明の研磨剤は、前記酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含む組成であるのが好ましい。例えば、上記方法にて作製した酸化セリウム粒子、分散剤を含んでなる組成物を水に分散させることによって得られる。

酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液状の研磨剤の取り扱いやすさから、 0.5 重量%以上 20 重量%以下の範囲が好ましく、 1 重量%以上 10 重量%以下の範囲がより好ましく、 1.5 重量%以上 5 重量%以下の範囲が特に好ましい。

【0013】

分散剤としては、半導体素子研磨に使用することからナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属およびハロゲン、イオウの含有率を 10ppm 以下に抑えることが好ましいので、例えば、共重成分としてのアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤が好ましい。

【0014】

分散剤添加量は、研磨剤中の粒子の分散性および沈降防止、さらに研磨傷（スクラッチ）と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子 100 重量部に対して、 0.01 重量部以上 5.0 重量部以下の範囲が好ましい。

【0015】

分散剤の重量平均分子量は $100\sim50,000$ が好ましく、 $1,000\sim10,000$ がより好ましい。分散剤の分子量が 100 未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素

膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られにくく、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、研磨剤の保存安定性が低下する傾向があるためである。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレン換算した値である。

【0016】

これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理のほかにホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

【0017】

こうして作製された本発明の研磨剤中の酸化セリウム粒子の二次粒子径は粒径分布を持つため、酸化セリウム粒子の全体の99体積%（以下、D99という。）が粒径1.0 μm 以下であることが好ましい。D99が1.0 μm を超えるとスクラッチ発生が多くなる。

前記酸化セリウム粒子の二次粒子径の中央値（以下、D50ともいう。）は、0.03～0.5 μm であることが好ましく、0.05～0.3 μm であることがより好ましい。二次粒子径の中央値が0.03 μm 未満であると研磨速度が低くなる傾向があり、0.5 μm を超えると被研磨膜表面に研磨傷が生じやすくなるからである。研磨剤中の酸化セリウム粒子の二次粒子径の中央値（D50）および上記D99は、光散乱法、例えば、粒度分布計（例えば、マルバーン インストルメンツ社製、マスターサイザー マイクロ・プラス）で測定することができる。

【0018】

研磨剤中の固体全体に占める粒径3 μm 以上の粗大粒子含有量は少ないことが好ましい。前記3 μm 以上の粗大粒子とは、本発明では孔径3 μm のフィルタでろ過することで捕捉される粒子をいう。本発明では、研磨剤中の固体全体に占める粒径3 μm 以上の粒子含有量が重量比で500 ppm以下である必要があり、これによりスクラッチ低減効果が明らかである。固体全体に占める3 μm 以上の粒子含有量が200 ppm以下の場合スクラッチ低減効果が大きく、より好ましい。固体全体に占める3 μm 以上の粒子含有量が100 ppm以下の場合にはスクラッチ低減効果が最も大きく、さらに好ましい。

【0019】

3 μm 以上の粗大粒子含有量は、孔径3 μm のフィルタでろ過することで捕捉される粒子を重量測定で求めることができる。研磨剤中の固体全体の含有量は、別途、研磨剤を乾燥させて測定しておく。例えば、10 gの研磨剤を150℃で1時間乾燥させた残りを重量測定して固体濃度を得る。そして、孔径3 μm のフィルタでのろ過に用いる研磨剤の質量に前記固体濃度を乗じて、固体全体の含有量を得られる。

粗大粒子含有量を低減する手段としては、ろ過、分級が可能であり、これに限定されるものではない。

【0020】

また、研磨剤には、平坦性、分散性を更に向上させる高分子添加剤を加えることができる。以下限定されるわけではないが、例えばアクリル酸エステル誘導体、アクリル酸、アクリル酸塩等のポリマーを加えることができる。高分子添加剤の添加量は、特に限定されないが、酸化セリウム粒子100重量部に対して、5重量部以上20重量部以下が好ましい。高分子添加剤の重量平均分子量は100～50,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られにくく、分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、研磨剤の保存安定性が低下する傾向があるためである。

【0021】

研磨剤のpHは、3以上9以下であることが好ましく、5以上8以下であることがより好ましい。pHが3より小さいと化学的作用力が小さくなり、研磨速度が低下する傾向がある。pHが9より大きいと化学的作用が強すぎ被研磨面が皿状に溶解（ディッシング）するおそれがある。pHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製の Model pH8

1) で測定した。標準緩衝液 (フタル酸塩 pH 緩衝液 pH: 4.21 (25℃)、中性りん酸塩 pH 緩衝液 pH 6.86 (25℃)) を用いて、2 点校正した後、電極を研磨液に入れて、2 分以上経過して安定した後の値を測定できる。

【0022】

本発明の研磨剤は、例えば、酸化セリウム粒子、分散剤、高分子添加剤及び水から構成される一液式研磨剤として調製することもでき、また、酸化セリウム粒子、分散剤及び水からなる酸化セリウムスラリーと、高分子添加剤及び水からなる添加液とを分けた二液式研磨剤として調製することもできる。いずれの場合も、安定した特性を得ることができる。

酸化セリウムスラリーと添加液とを分けた二液式研磨剤として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えられることにより平坦化特性と研磨速度の調整が可能となる。二液式の場合、添加液と酸化セリウムスラリーとを別々の配管で任意の流量で送液し、これらの配管を合流させて、すなわち供給配管出口の直前で両者を混合して、研磨定盤上に供給する方法 (直前混合方式) か、予め任意の割合で両者を容器内で混合してから供給する方法 (事前混合方式) がとられる。

【0023】

本発明の研磨剤は、基体に形成されている被研磨膜と、研磨布との間に研磨液を供給しながら、基体を研磨布に押しあて加圧し、被研磨膜と研磨布とを相対的に動かして被研磨膜を平坦に研磨する研磨に使用できる。

基体として、例えば半導体装置の形成工程に関する基板、具体的には回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に、無機絶縁層が形成された基板などが挙げられる。そして、被研磨膜は、前記無機絶縁層、例えば酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層及び酸化珪素膜層等が挙げられる。

【実施例 1】

【0024】

以下、本発明を、実施例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

市販の炭酸セリウム約 6 kg をアルミナ製容器に入れ、800℃、空气中で 2 時間焼成することにより黄白色の粉末を約 3 kg 得た。この粉末を X 線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は 30 ~ 100 μm であった。さらに、得られた酸化セリウム粉末 3 kg を、ジェットミルを用いて乾式粉碎し、酸化セリウム粒子を得た。

【0025】

上記作製した酸化セリウム粒子 1000 g とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液 (40 重量%) 80 g と脱イオン水 3920 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を 10 分間施した。得られた分散液を室温で 20 時間静置沈降させ、上澄みを採取した。この上澄み液を孔径 1.0 μm のフィルタでろ過した後、再び 1.0 μm のフィルタでろ過し、脱イオン水を加えて固形分濃度を 5% に調整して、半導体平坦化用研磨剤を作製した。

【0026】

得られた半導体平坦化用研磨剤の粒径をレーザ回折式粒度分布計 (マルバーン インストルメンツ社製、マスターサイザー マイクロ・プラス) を用い、屈折率: 1.9285、光源: He-Ne レーザ、吸収 0 の条件で、半導体平坦化用研磨剤原液について測定した結果、二次粒子径の中央値 (D50) は 190 nm、D99 は 0.7 μm であった。

【0027】

粗大粒子含有量を調べるために、得られた半導体平坦化用研磨剤を 15 倍希釈し、3 μm フィルタ (ワットマン社製サイクロポア トラック エッチ メンブランフィルタ) で 30 g ろ過した。ろ過後、フィルタを室温で乾燥させて、フィルタの重量を測定し、ろ過前後の重量増加分から 3 μm 以上の粗大粒子量を求めた。別途、この研磨剤 10 g を 150℃ で 1 時間乾燥させて研磨剤中の固体濃度を算出した。その結果、3 μm 以上の粗大粒

子量(重量比)は固体中 450 ppmであった。

【0028】

また、上記半導体平坦化用研磨剤を脱イオン水で5倍に希釈し、以下の方法で研磨を行った。研磨速度は 650 nm/min、光学顕微鏡でウエハ表面を観察したところ、200 mm ウエハ全面にスクラッチは 20 個観察された。

(研磨試験方法)

研磨荷重: 30 kPa

研磨パッド: ロデール社製発泡ポリウレタン樹脂(IC-1000)

回転数: 定盤75rpm、パッド75rpm

研磨剤供給速度: 200 mL/min

研磨対象物: P-TEOS 成膜 Si ウエハ(200 mm)

【実施例 2】

【0029】

実施例 1 で作製した酸化セリウム粒子 1000 g とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40 重量%) 80 g と脱イオン水 3920 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を 10 分間施した。得られた分散液を室温で 100 時間静置沈降させ、上澄みを採取した。この上澄み液を孔径 0.7 μ m のフィルタでろ過した後、再び 0.7 μ m のフィルタでろ過し、脱イオン水を加えて固形分濃度を 5% に調整して、半導体平坦化用研磨剤を作製した。

【0030】

得られた半導体平坦化用研磨剤の粒径を、実施例 1 と同様にして測定した結果、二次粒子径の中央値(D50)は 160 nm、D99 は 0.5 μ m であった。

粗大粒子含有量を調べるために、得られた半導体平坦化用研磨剤を実施例 1 と同様にしてろ過前後の重量増加分から 3 μ m 以上の粗大粒子量を求めた。その結果、3 μ m 以上の粗大粒子量は固体中 50 ppm であった。

また、上記半導体平坦化用研磨剤を脱イオン水で5倍に希釈し、実施例 1 と同じ研磨試験方法で研磨を行った。研磨速度は 350 nm/min、光学顕微鏡でウエハ表面を観察したところ、200 mm ウエハ全面にスクラッチは 10 個観察された。

(比較例 1)

【0031】

実施例 1 と同じ方法で作製した酸化セリウム粒子 1000 g とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40 重量%) 80 g と脱イオン水 3920 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を 10 分間施した。得られた分散液を室温で 4 時間静置沈降させ、上澄みを採取した。この上澄み液を孔径 10 μ m のフィルタでろ過した後、脱イオン水を加えて固形分濃度を 5% に調整して、半導体平坦化用研磨剤を作製した。

【0032】

得られた半導体平坦化用研磨剤の粒径を実施例 1 と同様にして測定した結果、二次粒子径の中央値(D50)は 240 nm、D99 は 2.5 μ m であった。

粗大粒子含有量を調べるために、得られた半導体平坦化用研磨剤を実施例 1 と同様にしてろ過前後の重量増加分から 3 μ m 以上の粗大粒子量を求めた。その結果、3 μ m 以上の粗大粒子量は固体中 1200 ppm であった。

また、上記半導体平坦化用研磨剤を脱イオン水で5倍に希釈し、実施例 1 と同じ研磨試験方法で研磨を行った。研磨速度は 700 nm/min、光学顕微鏡でウエハ表面を観察したところ、200 mm ウエハ全面にスクラッチは 100 個観察された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スクラッチの発生を低減し、半導体装置の配線形成工程における半導体基板表面を高速で精密に研磨可能な研磨剤を提供する。

【解決手段】 酸化セリウム粒子及び水を含み、 $3\mu\text{m}$ 以上の粗大酸化セリウム粒子含有量が固体中の 500ppm 以下（重量比）、好ましくは 100ppm 以下の研磨剤であって、より好ましくは、酸化セリウム粒子の $D99$ （研磨剤中の粒子全体の 99 体積％）が $1\mu\text{m}$ 以下である半導体平坦化用研磨剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 9 3 4 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 7 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
氏 名	日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.